氧还原反应中的银基催化剂

张栋^a 张存中^{*,a,b} 穆道斌^{a,b} 吴伯荣^{a,b} 吴锋^{a,b}

(^a 北京理工大学化工与环境学院 北京 100081)

(^b 国家高技术绿色材料发展中心 北京 100081)

摘要 本工作较为全面地归纳了氧还原反应中使用的各种银基催化剂: 纯银、碳载银、银复合催化剂、银合金和银-过渡金属氧化物; 分别论述了它们的主要发展动态、优缺点和可能的研究方向、催化机理, 并对国内外主要的研究成果进行了对比分析。鉴于银合金、银复合催化剂的催化机理研究较为深入, 还着重论述了它们的研究发展状况, 同时对比了不同学者提出的催化机理、催化剂构效关系。此外, 简要阐述了银基催化剂的合成路线: 化学还原法、电沉积法和高温煅烧等, 并介绍了各合成路线对催化剂的形貌、成分、催化活性产生的影响。最后, 对银基催化剂的研究现状进行了小结并指出其今后可能的应用领域, 展示出良好的应用前景。

关键词 银; 催化剂; 碱性溶液; 氧还原反应; 催化机理

A Review of Ag-based Catalysts for Oxygen Reduction Reaction

Zhang, Dong^a Zhang, Cunzhong^{*,a,b} Mu, Daobin^{a,b} Wu, Borong^{a,b} Wu, Feng^{a,b}

(^a School of Chemical Engineering and the Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

(^b National Development Center of High Technology Green Materials, Beijing 100081)

Abstract There is great interest in the oxygen reduction reaction (ORR) in basic solution due to the development of alkaline fuel cell and metal air battery. Pt is a kind of highly active catalyst for ORR to go through 4e pathway. However, the price of Pt is expensive, and the annual production is only 181.6 tons, which is far to meet the usage of electric vehicles. On the contrary, Ag is not only much cheaper than Pt, but can also catalyze ORR to pass 4e procedure. In addition, Ag is more active than Pt for 4e process in more concentrated alkaline solution and at higher temperature. Therefore, this paper briefly reviews different types of Ag-based catalysts, which are used in the field of the ORR, such as, pure Ag, carbon-supported Ag, Ag composite catalysts, Ag binary alloys and Ag-transition metal oxides. We introduce merits and drawbacks, possible research directions of the above Ag-based catalysts, respectively, and show a comparative analysis on the update results of these Ag-based catalysts, especially for the carbon-supported Ag, a proper weight proportion of Ag and particle size and morphology of Ag cluster should be found out and researched in the future. Moreover, the state-of-the-art research and catalytic mechanism of Ag binary alloys are also reviewed, interestingly, two different catalytic mechanism explanations of Ag binary, based on the same institute, University of Texas at Austin, are compared and analyzed. Furthermore, the relationship between catalysis performance for ORR and structure of Ag-based catalysts are properly elaborated, and we also introduce some of the main characterization techniques (electrochemical techniques, structure analysis, morphological analysis, density functional theory *etc.*) Based on the common characteristics of all of Ag-based catalysts, at the end of this review, we propose some promising practical application and research tendency for Ag-based catalysts. The catalytic activity of transition metals in aprotic electrolytes is similar to that of transition metal in strong basic aqueous electrolytes, the excellent Ag based catalysts for alkaline fuel cell and metal air battery may play well in nonaqueous Li air battery, too.

Keywords silver; catalyst; basic solution; oxygen reduction reaction; catalytic mechanism

1 引言

燃料电池作为电池领域的重要分支始终被人们所关注, 这其中, 质子交换膜燃料电池(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)在酸性电解质中主要采用Pt作为氧还原反应(oxygen reduction reaction, ORR)的催化剂。目前, 最新的空气电极制造技术也需要 Pt 载量为

0.5 mg/cm²[1], 而 Pt 的全球年产量仅为 181.6 吨[2], 这就意味着即使每年所有的 Pt 均用来生产以 PEMFC 为动力源的电动汽车, 产量也只有 363 万辆, 这是远远不够的。因此工作重点之一是开发新型氧气还原催化剂, 使它们的催化活性接近甚至超过 Pt 催化活性, 而价格低于 Pt, 比如用相对廉价的金属部分取代纯 Pt, 以 Pt-M (M=Co,

* E-mail: czzhangchem@bit.edu.cn; Tel.: 0086-010-68912657

Received March 14, 2013; published May 16, 2013.

Project supported by Beijing Higher Institution Engineering Research Center of Power Battery and Chemical Energy Materials (2013), Open Foundation of State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces (2010-18) and the National Basic Research Program of China (2009CB220100).

项目受动力电池及化学能源材料北京市高等学校工程研究中心开放基金资助课题(2013)、厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室开放基金(2010-18)、国家重点基础研究发展计划(973)项目(No. 2009CB220100)资助。

Cr, Ni^[3,4], Fe^[5])的合金形式做催化剂, 或采用 Pd 二元和三元合金催化剂^[6,7], 但这依然不能避免价格和产量因素; 另一种方式则是发展碱性燃料电池(alkaline fuel cell, AFC)或采用碱性电解液的金属空气电池(metal air battery, MAB), 因为碱性溶液中的空气电极催化剂可以完全不用 Pt, 而采用如 Ag^[8~12]、MnO_x^[13~15]、金属氮化物^[16]和复合金属氧化物^[17~19]等廉价材料。

在碱性溶液中, Yeager^[20]认为 ORR 主要有 4e 和 2e 两种反应途径:

(1) 直接 4e 反应途径

(2) 2e-2e 逐步反应途径

中间产物 HO₂⁻ 或可发生歧化反应

反应 b, c 合起来即是反应 a, 因此这种反应途径又可叫做准 4e 反应途径或连续 4e 反应途径, 其中, 反应 c 被认为是速控步骤^[21]。如果 ORR 按 2e-2e 逐步反应途径进行, 则将主要面临两个问题: (1) 若反应 c 没有进行, 则阴极反应的转移电子数减半, 能量密度降低; 而且电池的输出电压、功率性能也相应下降, (2) 在碱性溶液中稳定的 HO₂⁻ 容易在催化剂的作用下发生反应 d, 从而降低催化剂活性^[22,23]。所以, 能直接催化氧还原按反应 a 的途径进行就显得尤为重要; 另一方面, 考虑到燃料电池的实用化, 催化材料也应具有在碱性溶液中寿命长和制作成本低、储量丰富等特点, 而在上述的催化材料中, 银是少数同时具有上述三项优点的催化材料之一(值得一提的是, Ag 的这种 4e 反应途径与 Pt 还是有区别的, 已有研究表明 Ag 在催化还原氧的过程中有过氧化氢产物^[24~26], 在卤素离子的影响下, 这种现象就更加明显^[27]), 除此之外, Ag 不仅具有良好的耐碱性, 而且在碱性电解质中随着 OH⁻ 升高(0.1~11.1 mol·L⁻¹)反而能提升 Ag 的催化活性^[28,29], 比如: ORR 还原产物为 OH⁻ 而基本不生成 HO₂⁻, 当在较高浓度碱性电解质中 Ag 电极催化 ORR 的性能要优于 Pt 的催化性能^[28,30,31], 且 Ag 的质量密度约为 Pt 的一半, 则同样的载量, Ag 的比表面积将大于 Pt, 有利于增大表观总电流。故本文将就银基氧还原催化材料的研究进展作一介绍, 主要包括以下几个方面: 纯银、碳载银、银复合催化剂、银合金、银-过渡金属氧化物。

2 纯银

2.1 多晶银

单质银(多晶银)在碱性溶液中的循环伏安行为与其对 ORR 催化活性之间有密切关系, 所以我们需要先简述多晶银在碱性溶液中的氧还原过程。若把图 1 中的氧

化峰从左至右依次标示为氧化峰 A₀, A₁ 和 A, 则目前, 人们普遍取得共识的是: 对于氧化峰 A 为多层(或多孔) Ag₂O 的形成; 唯一的还原峰是 Ag₂O 还原为 Ag。而关于氧化峰 A₀ 和 A₁ 的解释却存在争议, 对于氧化峰 A₀, 被认为是继续生成 Ag₂O 或转生成 AgOH^[32~34], 而对于氧化峰 A₁, 则主要分歧于它的形成是否和 Ag 溶解有关^[32,35~37], 也有学者认为氧化峰 A₀, A₁ 和 A 均为生成 Ag₂O^[38]。

图 1 多晶银在碱性溶液中的循环伏安曲线^[38]

Figure 1 The cyclic voltammogram (CV) profiles for bulk Ag^[38]

2010 年 Chen 小组^[39]在研究电解池的材质对 ORR 影响时, 发现循环伏安峰电流直接预测了 ORR 催化性能, 研究结果如图 2 所示。

他们的研究表明由于玻璃容器可能向溶液中渗入少量的杂质, 导致 Ag 电极循环伏安图中的氧化峰 A₀ 峰电流减小, 而塑料电解池在 NaOH 溶液中稳定, 因而 Ag 电极的氧化峰 A₀ 与新鲜 NaOH 溶液中的相同, 而当以旋转圆盘电极(rotating disk electrode, RDE)实验来表征 Ag 电极对 ORR 的催化活性时, 就表现为 Ag 电极在玻璃电解池中放置过的 NaOH 溶液中 ORR 起波电位比新制备碱液和塑料容器处理后的 NaOH 溶液中 ORR 起波电势(onset potential)负移了约 57 mV。因此, Chen 小组^[39]认为, Ag 电极的氧化峰 A₀ 的峰电流强度可以预测多晶银材料上 ORR 的催化性能。最近, Maheswari 等^[40]也发现了类似的预测规律。然而, 迄今为止, 这两个电化学步骤之间的内在关系尚不清楚。

又如 Slanac 等^[41]在研究 Ag₉Pd 时, 结合多晶银和 Pd 的循环伏安图, 他们发现 Ag₉Pd 合金的表面既有 Ag 也有 Pd, 且 Pd 几乎以单个原子的形式分散在多晶银表面。如图 3 所示。

通过对比多晶银、纯 Pd 的循环伏安曲线, 我们可以看出在一定电势区间(-0.3~0.65 V)内 Ag₉Pd 合金的循环伏安曲线中有 Ag 和纯 Pd 的氧化还原峰, 但在较低电势区间(-0.8~-0.45 V)并没有 H_{upd} 的吸附、脱附峰, 说明 Pd 是以极为分散的状态(单个 Pd 原子)存在于多晶银表面, 这为其后续的 ORR 研究提供了理论依据(本文会

在第 5 部分论述)。

图 2 (a) 多晶银在经过不同处理的 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液中的循环伏安曲线; (b) 对应的 ORR 稳态极化曲线^[39]

Figure 2 (a) Cyclic voltammograms and (b) ORR polarization curves of 60 wt% Ag/C catalysts obtained in a 0.1 mol·L⁻¹ NaOH solution aging in glass or plastic bottles vs. that in freshly prepared 0.1 mol·L⁻¹ NaOH solution saturated with argon or oxygen^[39]

图 3 多晶银、纯 Pd 和 Ag₉Pd 合金的循环伏安曲线^[41]

Figure 3 Cyclic voltammograms showing the characteristic redox peaks for the alloy and pure metal catalysts supported on Vulcan XC72 carbon^[41]

除此之外, Léger 等^[42]和 Morcos^[26]也都发现了多晶银的前处理对 ORR 的影响, 即前处理过程产生的 Ag₂O 会在一定程度上降低多晶银的 ORR 催化性能。正是基

于前人有关于多晶银的循环伏安行为研究, 他们才对多晶银的 ORR 催化行为有了一个更准确的判断。因此, 研究多晶银的循环伏安行为对于预测、判断与多晶银相关的催化材料 ORR 性能有重要的参考价值, 可以说是一种重要的辅助手段, 虽然这种技术不够直观, 却起到了帮助学者分析催化机理的作用。

2.2 单晶银

已有研究表明, 金属的不同晶面对 ORR 产生影响^[43], Brookhaven 实验室的 Adzic 等^[44]发现在酸性溶液中不同晶面 Ag 的 ORR 半波电势至少有 50 mV 的差异。近来, UC Berkeley 的 Marković 等^[9]研究了不同晶面的 Ag(*hkl*)在碱性溶液中的 ORR 催化性质, 他们通过旋转环盘电极(rotating ring disk electrode, RRDE)的实验研究发现^[9], 在 0.1 mol·L⁻¹ KOH 溶液中, 对于低指数晶面, ORR 的动力学性能依从如下顺序: Ag(100) ≤ Ag(111) < Ag(110), 而在 293~333 K 的温度范围内, 各晶面的催化活性顺序没有改变, 且都表现出了直接 4e 反应途径, 仅有微量的过氧化物产生(≈0.5%~2%), 他们分析认为, 这与 OH 吸附(OH_{ad})、表面活化能有关, 即在 Ag(110)的表面, OH_{ad}的覆盖率最大, 这将减轻氧还原过程中的中间产物对银催化剂的“污染”程度, 而另一方面该表面的反应活化能最小, 使得氧更易在该表面被还原(早期, 范康年等^[45]在研究电解银催化剂的氧化还原特性时, 也认为 Ag(110)较其他低指数晶面的单晶 Ag 有良好的氧吸附性)。随后他们又研究了 Ag(111)在 0.1 mol·L⁻¹ HClO₄ 中的 ORR 行为^[10], 与 Ag 电极在 0.1 mol·L⁻¹ KOH 的超电势相比, 其超电势大了约 400 mV, 这可能与 Ag 对氧的吸附能有关, 因为, 表观上看来 Ag 和 Pt 上 ORR 均按 4e 反应途径进行, 而微观上看氧分子在两种材料的吸附却有所差异, 比如 Pt 只需 2 个原子就能达到要求, 而 Ag 却需要 3~4 个, 且吸附能不强, 那么, 微小干扰就会影响到催化效果。而在 HClO₄ 溶液中, 由于 ClO₄⁻ 和 Cl⁻ 在很宽的电势范围都可以在 Ag 上吸附, 这两种阴离子的吸附影响了氧气分子在 Ag 上的吸附, 从而增大了 ORR 的超电势, 而且产物中 H₂O₂ 的比率显著增加。但并不是说杂质的吸附都会对 ORR 产生不利影响, 如果吸附物选择得当, 也许还能产生正面影响, 一个很有意思的例子是, 2012 年, Casarin 等^[46]根据他们自己建立的技术^[47]将酞菁铁(FePc)吸附在 Ag(110)上构成修饰表面[FePc/Ag(110)], 结构如图 4 所示, 铁原子以顶位(图 4a)或短桥位吸附于 Ag(110)表面之上, 呈长方矩阵排列或倾斜矩阵排列。他们通过在 330 K、超高真空环境(ultra high vacuum, UHV)下使用离子枪喷射质子的方式模拟燃料电池中还原态氧得到氢形成水或过氧化氢的过程, 虽然此时喷射的质子中 H⁺/H₂⁺/H₃⁺ 的比值未知, 且与溶液中质子的扩散方式有较大差别, 但 Casarin 等^[46]还是通过扫描隧道显微镜(scanning tunnelling microscopy, STM)、X 射线光电子能谱(X-ray

图4 (a)单层 FePc 顶位长方吸附在 Ag (110)表面上的 STM 图; (b) DFT 计算模拟得到的铁原子顶位吸附图; (c) FePc 和两个氧原子共同以短桥位吸附在 Ag(110)表面的 DFT 计算模拟图^[46]

Figure 4 (a) Monolayer phases of on-top sites FePc on Ag (110): STM images; (b) Side view along the main surface direction of the DFT-optimized structure for FePc on-top surface site; (c) Side view of the FePc-(η^2 -O₂)-Ag adsorption configuration^[46]

photoelectron spectroscopy, XPS)、X 射线吸收光谱(X-ray absorption spectroscopy, XAS)和密度泛函理论(density functional theory, DFT)这一系列表征手段和计算方法表明,以倾斜矩阵方式排列的 FePc 几乎不能吸附和还原氧,而以短桥位、长方矩阵形式排列的 FePc 对氧的还原效果最好,氧气在该催化剂上实现了可逆的氧化还原过程,且一个可逆过程循环完后,催化剂的组分、形貌等几乎完全回到初始状态(图 4b)。在最初吸附氧后,吸附形式会发生转变,由铁原子顶位吸附转换成铁原子与两个氧原子共同以短桥位吸附在 Ag(110)表面(图 4c),此时,铁原子被大酞菁环掩盖,在 STM 上则明显观察到 FePc 分子中心铁原子的“亮点”消失。这种催化材料可替代 Pt 成为低温燃料电池中的高效、长寿命阴极催化剂。

由此可见,吸附物的选择以及它在银单晶催化剂表面的吸附行为会对 ORR 产生重要影响,ClO₄⁻ 和 Cl⁻ 的吸附是占用了氧分子在 Ag 表面的吸附位,阻止了氧气还原(负催化剂),而顶位吸附的 FePc 不但没有占用,反而促进了氧的吸附和还原(正催化剂),因此,基于 Cl⁻, ClO₄⁻, FePc 等吸附物种与 Ag(110)单晶形成的表面以及

这些表面所表现出的催化效果的事实,预示着通过选择不同物种对银单晶进行化学修饰,就可能得到新型化学修饰电极,在这个角度上看,可以认为是对催化剂实施的一种功能和结构的调控,这有可能成为新型催化剂的研究方向。

2.3 形貌影响

在催化材料研究中,其大小、形貌也是影响催化效果的一个重要方面。最近, Singh 和 Buttry^[11]研究对比了 Ag 纳米颗粒(silver nanoparticles, Ag NPs)和银盘电极($d=6$ mm)在碱性溶液($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH)中的 ORR 性质。与合成 Au NPs 类似^[48],他们也采用腺嘌呤核苷三磷酸(adenosine 5'-triphosphate, ATP)法合成了颗粒分布相对集中且粒径较小的 Ag NPs (4.5 ± 1.1 nm),通过 Pb 的欠电势沉积(underpotential deposition, UPD)计算 Ag NPs 的真实表面积,在分析 RDE 的实验数据后,他们发现在扩散控制区(-0.6 V vs. 饱和 Ag/AgCl), Ag NPs 的氧还原转移电子数为 3.7 而银盘电极上氧还原转移电子数为 3.2,但都低于单晶 Ag^[9,10]。Lu 和 Chen 等^[12]从粒径角度进一步研究了 Ag 纳米簇(silver nanoclusters, Ag-NCs)和 Ag NPs 对 ORR 的影响($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH),他们通过不同的合成路线分别合成了 0.7 nm 的 Ag-NCs 和 3.3 nm 的 Ag NPs,通过 CV 曲线表明, Ag-NCs 和 Ag NPs 的起峰电位分别为 -0.13 V 和 -0.28 V (vs. $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Ag/AgCl),在 -0.80 V 的电流密度分别为 $1.50 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 和 $0.25 \text{ mA}/\text{cm}^2$,表示 Ag-NCs 比 Ag NPs 有更好的 ORR 催化活性。Lu 等^[49]则研究了 Ag 的纳米棒形貌对 ORR 的影响,通过聚乙烯基吡咯烷酮[poly(vinyl pyrrolidone), PVP]的覆盖和移除,他们合成出了直径 83 ± 3 nm、长 $2 \mu\text{m}$ 左右的 Ag 纳米棒,它在电极旋转速度为 $1600 \text{ r}/\text{min}$ 时的极限电流密度为 $5 \text{ mA}/\text{cm}^2$,大于 Ag NPs ($3.8 \text{ mA}/\text{cm}^2$)^[11],电子转移数为 3.9,也就是说,纳米棒形貌的 Ag 在 ORR 催化活性上要优于颗粒形貌。

2.4 寿命

作为实用化的考虑,燃料电池的寿命无疑是一个考察因素。Wagner 等^[50]研究了在 70°C , $30 \text{ wt}\%$ KOH 溶液中 Ag 气体扩散电极(gas-diffusion electrode, GDE)的 ORR 催化寿命,实验数据表明,此条件下的 GDE 电极电势下滑速度约为 $20 \mu\text{V}/\text{h}$ (以电压计),那么,照此速度,5000 h 后电压约降 100 mV,与起始电压相比仅损失约 12%~15%。他们认为有两方面原因:(a) 随着反应进行,Ag 的表面粗糙度下降,真实面积下降;(b) GDE 中的粘结剂聚四氟乙烯(polytetrafluorethylene, PTFE)逐渐损失,电极的阻水性能下降,Ag 与氧气的接触面积下降。即使如此, Wagner 等^[50]的研究结果也表明 Ag 在碱性溶液中具有较为良好的催化活性保持能力。

由于碳仅能使 ORR 实现 $2e^-$ 转移反应^[39,51],因此,排除碳的干扰来直接研究金属材料的 ORR 催化性能就

能更可信的表征其催化活性, 以上的研究结果便是如此. 但在燃料电池的实际应用中, ORR 的发生是依托在空气电极上, 而空气电极不可能只由金属材料(比如 Pt, Ag)构成, 最终还是需要这些催化材料的载体, 不过, 这种只拿催化材料来表征的研究手段对于理解 ORR 在其上的催化机理和今后选取催化材料有重要指导意义. 另外, 我们也可以看到, 纯银有良好的催化活性和较稳定的寿命, 同时, 其也受到晶面指数、形貌、碱度等多方面影响. 此外, 由于锌银电池也是在碱性条件下工作, 因此, 一些锌银电池正极方面的研究结果(Ag 在碱性溶液中的氧化还原行为)也会对同样采用银材料做催化剂的 AFC 和 MAB 起到一定的借鉴作用.

3 碳载银

正如上面所述, 碳载体的应用是必要的, 不仅仅是出于减少成本的考虑, 更主要的是采用这种形式的催化剂还可以提高 Ag 表面积的有效使用率. Brookhaven 实验室的 Adzic^[52]考察了碳载贵金属等催化剂还原氧气的效果, 得到如下结果.

图5 0.1 mol/L NaOH 中不同碳载金属的 ORR 稳态极化曲线^[52]
Figure 5 Polarization curves obtained using a rotating disk electrode for O₂ reduction on different carbon dispersed metal nanoparticles in a 0.1 mol/L NaOH solution. Rotation rate, 1600 r/min; sweep rate, 5 mV/s^[52]

从图 5 中我们可以知道, Ag 可以实现 4e 反应途径, 且催化活性较高, 仅次于 Pt, Pd, Rh, 高于 Au, 但 Ag 的市场价格远低于这些贵金属, 因而引起广泛研究. Lima 等^[53]合成出的 Ag 粒径 47.7 nm 的 20 wt% Ag/C 在 1 mol·L⁻¹ KOH 溶液中 ORR 的转移电子数为 2.3. Demarconnay 等^[42]合成出粒径近 15 nm 的 Ag 颗粒后将其附着在碳载体上(20 wt%), 并使之与 20 wt% Pt/C 进行比较, 其起波电位比 20 wt% Pt/C 负移了 50 mV, 峰电流降低了 1 mA/cm², 最高转移电子数为 3.7, 表现出良好的催化性能. 随后, 他们又在固态碱性燃料电池(solid alkaline fuel cell, SAFC)中测试了不同 Ag 载量时碳载银的催化性能^[54], 并且, 由于直接甲醇燃料电池(direct methanol fuel cell, DMFC)的正极和碱性燃料电池类似,

因此他们还测试了 20 wt% Ag/C 耐受甲醇的能力, 实验表明, 在甲醇浓度 0.1~0.5 mol·L⁻¹ 范围内, 20 wt% Ag/C 的耐受甲醇能力明显优于 20 wt% Pt/C. 另外, 我们通过对 Demarconnay 等^[42,54]前后两次的研究结果发现, 14 wt% Ag 载量的碳载银催化性能与 40 wt% Ag 载量的类似, 如图 6 所示. 我们由此推测, 在 10~40 wt% 的 Ag 载量范围内, Ag 粒径接近 15 nm 时, Ag 载量与催化性能的关系可能符合标准差 σ 较大的正态分布.

图6 不同 Ag 载量 Ag/C 和不同 Pt 载量 Pt/C 的稳态极化曲线($\omega=2500$ r/min, 0.1 mol/L NaOH)^[42,54]

Figure 6 $j \sim E$ curves at a rotation rate $\omega=2500$ r/min recorded in O₂-saturated 0.1 mol/L NaOH electrolyte for: (a) (1) 14 wt% Ag/C, (2) 20 wt% Ag/C, (3) 30 wt% Ag/C^[42]; and (b) (—) 40 wt% Pt/C, (---) 20 wt% Pt/C, (■) 20 wt% Ag/C, (▲) 30 wt% Ag/C, (●) 40 wt% Ag/C^[54]

随着研究的进一步深入, 人们发现 Ag/C 的 ORR 催化性能不仅与 Ag 载量有关, 也与 Ag 的粒径有关, 二者共同影响了 Ag/C 的催化性能. 如 Varcoe 等^[55]报道了在阴离子交换膜(anion-exchange membrane, AEM) AFC 中, 60 wt% Ag/C (0.5 mg/cm²)具有和 20 wt% Pt/C 接近的催化性能. Park 等^[56]在 SAFC 中的实验数据表明, 同样是 40 wt% Ag/C, Ag 分布为 2 mg/cm²的催化性能优于 1 mg/cm²和 0.5 mg/cm². Han 等^[57]的研究表明, 20 wt% Ag/C (174 nm)能催化 4e 反应途径, 而 0.5 wt% Ag/C (4.1 nm)只能催化 2e-2e 反应途径. Guo 等^[39]同时考察了 Ag 载量与 Ag 粒径两方面数据, 即 10 wt% Ag/C (16.2 nm, 0.02 mg/cm²), 20 wt% Ag/C (15.1 nm, 0.04 mg/cm²), 40 wt% Ag/C (13.9 nm, 0.08 mg/cm²)以及 60 wt% Ag/C (14.0 nm, 0.12 mg/cm²), RDE 的实验数据表明, 随着 Ag 载量递增, ORR 起波电位逐渐正移, 且 60 wt% Ag/C 比 10 wt% Ag/C 正移了 62 mV. 最近, Maheswari 等^[40]将 Ag 载量范围增至 80 wt%, 他们得出的 Ag 粒径分别为: 40

wt% Ag/C (9.01 nm), 60 wt% Ag/C (12.66 nm)和 80 wt% Ag/C (23.98 nm), Ag 粒径比 Guo 等^[39]的实验数据较小, 这可能是由于 Maheswari 等^[40]在制备 Ag/C 时采用了冰浴条件有关. 进一步的电化学测试表明, 60 wt% Ag/C 具有最正的半波电势(−0.175 V vs. Hg/HgO)和最高的电子转移数($n=4$), 这可能是由于 60 wt% Ag/C 具有最大的电化学表面积(88.8 m²/g).

我们计算对比了 Guo 等^[39]和 Maheswari 等^[40]的 60 wt% Ag/C 实验数据, 结果如表 1 所示. 可以看出, 不同于单质银, 当 Ag 粒径较小时, 催化活性并没有提升, 这可能是由于此时会有更多的碳暴露出来, 继而影响到整体的催化活性, 另一方面, Maheswari 等^[40]实验中的碱性溶液为 1 mol·L^{−1} KOH, 而 Guo 等^[39]则为 0.1 mol·L^{−1} NaOH, 由于氧在不同浓度的碱性溶液中的溶解度、扩散系数不同, 根据 Koutecky-Levich 方程, 这也会影响到极限电流密度.

表 1 Guo 等^[39]和 Maheswari 等^[40]的 60 wt% Ag/C 实验数据对比
Table 1 The 60 wt% Ag/C statistical experiment data of Guo *et al.*^[39] and Maheswari *et al.*^[40]

Authors	Ag loading/ (mg·cm ^{−2})	Particle size/nm	Limiting diffusion current density/(1600 r/min, mA·cm ^{−2})
Guo <i>et al.</i>	0.12	14.0	5.6
Maheswari <i>et al.</i>	0.11	12.66	4.3

此外, Garcia 等^[58]用甘油做还原剂合成了胶状 Ag NPs (10 nm), 然后将 Ag NPs 与碳浆混合即为 Ag/C, 这种合成路线相对 NaBH₄ 化学还原法简单、廉价、环境友好(没有 BH₄[−]), RDE 测试表明这种合成路线合成出的 10 wt% Ag/C 的电子转移数为 2.7, 作者认为是碳影响了整体效果. Tammeveski 等^[59]则用磁控溅射法在多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotube, MWCNT)表面溅射了一层厚 15 nm 的 Ag (13 nm, 16 μg/cm²), 即 AgNP/MWCNT, 氧还原反应半波电位比未溅射在 MWCNT 的多晶银略正 35 mV, 但还是不如商业 Pt/C, 另外, 通过在 0.1 mol·L^{−1} KOH 中加入 1 mmol·L^{−1} HO₂[−], 发现 AgNP/MWCNT 有良好的催化 HO₂[−] 的能力.

虽然目前 Ag/C 的 ORR 催化性能不如 Pt/C, 但由于对甲醇的耐受性能更好, 且 Ag 的价格也仅为 Pt 的约 1/50 (Pt: 1608\$/盎司, Ag: 33.5\$/盎司^[60]), 因此它比 Pt/C 有更广泛的应用领域和工业价值. 另外, 碳载体的加入也使这方面的研究具有了实用意义, 但仍然缺乏对 Ag 载量、粒径大小本身以及合成路线对载量、粒径大小影响的系统研究, 因而, 这方面可作为未来的一个研究趋势.

4 银复合催化剂

除了将 Ag 和碳简单混合做催化剂, 人们还探索了 Ag 与其他物质共同组成的复合催化剂, 它们也都表现出了良好的 ORR 催化性能. Meng 和 Shen^[61]用交替微波

加热法(intermittent microwave heating, IMH)先后合成了 W₂C 和 Ag-W₂C/C (Ag: W₂C=1:1), W₂C 的催化活性较差, 与 C 类似, 但 Ag-W₂C/C 作为复合催化剂时具有比 Pt/C 更好的催化活性(起波电位接近, 极限电流密度略大), 并在室温下能耐受 1 mol·L^{−1} 的醇类有机物. Jiang 等^[62]用浸镀法(galvanic displacement method)在 Ag/C 的 Ag 表面上置换 Cu 为亚单层的 Pd, 即 Pd@Ag/C, 它的半波电位比 Ag/C 正移 0.07 V, 比 Pt/C 负移 0.05 V, 但 Tafel 曲线表明它和 Pt/C 有类似的 ORR 催化过程, 且它能耐受 0.01 mol·L^{−1} 的乙醇. Liu 等^[63]用 MWCNT 并以 H₃PW₁₂O₄₀(PW12)为还原剂合成了含有多金属氧酸盐(polyoxometalate, POM)的复合催化剂 Ag NPs@POM-CNTs, CV 实验数据表明, 当 Ag 载量为 36 wt%时, 具有最大的峰电流密度(1.31 mA/cm²)和最正的峰电位(−0.38 V vs. SCE), 而在 RDE 的实验测试中, 与 36 wt% Pt/C 相比, 36 wt% AgNPs@POM-CNTs 的极限电流密度接近但起波电位略负, 不过, 在耐甲醇实验中, 此类型的复合催化剂同样表现出了良好的耐受能力, 优于 36 wt% Pt/C. Wang 等^[64]用不同浓度的邻甲氧基苯胺(*o*-anisidine, OA)依次合成出了核壳结构(Ag 为核, OA 为外壳)的纳米带(nanobelt, NB)、纳米线(nanowire, NW)和纳米颗粒(nanoparticle, NP), 其中, NB 由于表面扭曲可能促进了 O—O 键的断裂而具有最好的 ORR 催化性能, 转移电子数为 3.8. Wang 等^[65]利用水热法合成了 Ag-Mo 复合材料, 依据合成过程中添加 HNO₃ 量(20, 22, 25 mL)的不同, 他们将合成出的材料分别标示为 Ag-Mo-20, Ag-Mo-22 和 Ag-Mo-25, 其中 Ag-Mo-22 (含有 Ag₆Mo₁₀O₃₃)可能因具有略高的电化学表面积(5.65 cm²)而具有略高的催化活性, 转移电子数 3.3, 并在 1 mol·L^{−1} KOH 溶液中 500 周循环后极限电流密度仅损失 12%. Yi 和 Song^[66]则在 Ti 电极上电沉积 Ag(树枝状), 再通过 CV 循环不同周数电沉积 Co 形成不同 Ag, Co 比例的 AgCo/Ti 二元复合材料, 通过线性扫描(linear sweeping voltammograms, LSV)测试, Ag₃₁Co₆₉/Ti 具有最好的 ORR 催化活性, 峰电流 0.92 mA/cm², 后又在 Ag₃₁Co₆₉/Ti 上电聚合苯胺, 即为 PANI(*n*)-Ag₃₁Co₆₉/Ti (*n* 为 CV 循环周数), 其中, PANI(15)-Ag₃₁Co₆₉/Ti 具有最高的催化性能: 起波电位约 0 V (vs. 3 mol·L^{−1} Ag/AgCl), 平台电流密度 1.2 mA/cm² (−0.12 V), 同时, 它也具有良好的耐甲醇特性和长寿命(计时电流法).

Ag 复合催化剂的催化性能较之 Ag/C 略有提升, 且同样寿命较长、更耐受甲醇的毒化, 但其合成步骤较复杂, 制作过程中涉及的材料也使它的应用成本上升, 不过, 作为一种修饰和改良手段可能为后续其他方面的研究提供帮助.

5 银合金

各金属对 ORR 催化活性相差较大, 究其原因, 主流

观点认为这主要与材料的 d 轨道中心有关^[52,67], 即 d 轨道中心饱和度较高的金属, 如 Ru, Ir, Rh 等, 它们可以对氧产生强吸附作用, 从而使 O=O 双键更易都断裂, 也就促使了 4e 反应历程, 但同时, 这些氧吸附物难以脱附, 催化活性依然不够高; 而 d 轨道中心饱和度较低的金属, 如 Au, Ag 等, 虽然可以使氧吸附物及时脱附, 但由于氧在材料表面停留时间短, O=O 双键通常只会断裂一个, 也就是只发生了 2e 反应历程. 如图 7 所示, 所以, 金属的 d 轨道中心饱和度应该适中, 才能得到最好的催化活性, 而 Pt 恰恰具备了这样的条件(Pd 的 d 轨道中心饱和度略高于 Pt), 也就具备了最高的催化活性. 而对于 Ag, 可以通过引入 d 轨道中心饱和度较高的其他金属元素(如火山图^[52]右侧的金属)来弥补它的这种不足, 一种方式即是银合金(Ag-Mx).

图 7 不同金属(111)晶面的 ORR 稳态极化曲线^[52]

Figure 7 Polarization curves obtained using a rotating disk electrode for O₂ reduction on different metal single crystals in a 0.1 mol/L NaOH solution. Rotation rate, 1600 r/min; sweep rate, 5 mV/s^[52]

早些时候, Beer 和 Sandier 证实^[68], Ag-Mg (1.7 wt% Mg)具有比 Ag 更好的催化活性, 而 Ag-Th (1 wt% Th), Ag-In (1 wt% In)和 Ag-Ba (1 wt% Ba)则和 Ag 的催化活性类似. 而 Ag-Bi, Ag-Sb 合金与 Ag 比较则有如下顺序^[69]: Ag-Sb (2%)>Ag>Ag-Sb (5%)>Ag-Bi (2%). Lee 等^[70]合成了不同物质的量比的 Ag-Mg/C (3 : 1, 1 : 1, 1 : 3), 通过电极极化测试, Ag-Mg (3 : 1)表现出最好的催化活性(超电势 300 mV 时, 电流密度 240 mA). 但 Lee 等^[70]所报道的 Ag/C 起波电位(1.1 V vs. RHE)比其他学者的研究^[42,54]正移了约 0.15 V, 所以, Lee 等^[70]的研究可能需要重新审视.

近来, Lima 等^[38]通过化学还原法合成出 Ag/C, Ag-Co/C (物质的量比 3 : 1→1 : 3)和 Co/C, XRD 表征后, 表明 Co 主要以 Co₃O₄ 的形式(少量以 Co₂O₃)存在于 Ag-Co 合金中, 但并未影响到 Ag 的面心晶体结构, CV 测试显示, 随 Co 含量增加, Ag 对氧的吸附能力加强, 也就是如上述所说, Co 元素在一定程度上弥补了 Ag 的 d 轨道中心饱和度不足的劣势, 随后的 RRDE 也证实了这

一点; 作者也计算出了它们的电子转移数: Ag/C ($n=2.7$), Ag-Co/C (3 : 1, $n=2.9$), Ag-Co/C (1 : 3, $n=3.0$), 电子转移数增加的原因, 除了上面所述, 另一方面就是 Co₃O₄ 是一种能促进 4e 反应途径的尖晶石型催化剂, 而 Co₂O₃ 只能发生 2e-2e 反应途径. 类似于 Ag-Co/C, 在用化学镀法合成的 Ag-Mn/CNT 中^[71], Mn 主要以 MnO (少量 MnO₂)形式存在, 由于 MnO 催化活性低, 这也使得它在 ORR 催化活性上甚至略低于 Ag/CNT, 只是比 CNT 的起波电位(onset potential)正了 0.06 V.

因为 Ag 对氧的吸附能不足而 Cu 对氧的吸附能较高^[72], 因此, Shin 等^[73]通过 DFT 计算了不同结构银铜合金的结构稳定性和 ORR 催化性能. 计算结果表明, 具有核壳结构(Cu 为核)的立方八面体 Ag₁₂Cu₁ 结构最稳定, 因为其稳定性相对合金形式(Cu 在外层)的立方八面体 Ag₁₂Cu₁ 低 0.367 eV, 相对核壳结构的二十面体 Ag₁₂Cu₁ 低 0.169 eV, 相对合金形式的二十面体 Ag₁₂Cu₁ 低 0.829 eV, 尽管如此, 核壳结构的 Ag₁₂Cu₁ 对于氧的吸附并没有多大改善, 而合金形式的 Ag₁₂Cu₁ 却能更好的吸附氧并使 O=O 键断裂, 且它的稳定性也足够, 因此合金形式的 Ag₁₂Cu₁ 更为合适做 ORR 反应催化剂. Lee 等^[74]同样用浸镀法合成了多孔三角形貌的低 Pd 比例 Ag-Pd 合金, 其催化活性甚至超过了 Pt: Ag₁₈Pd₁>Ag₁₈Pd₂>Ag₁₈Pd_{1.5}>Pt>Pd, 并在 1 mol·L⁻¹ NaOH+0.5 mol·L⁻¹ CH₃OH 溶液中有良好的耐受性, 而 Pt 未表现出阴极还原电流, Pd 仅有微弱的阴极还原电流. Slanac 等^[41]对此进行了较为深入的研究, 他们合成出 Ag_xPd_y ($x:y=1:2\rightarrow9:1$)合金(粒径约 5 nm)后, 将之负载到碳上(20~30 wt%), CV 和 CO 剥离伏安法(CO stripping voltammograms)都证实 Ag 和 Pd 原子在合金表面都有分布, 且当 Ag₉Pd₁时, Pd 原子高度分散在合金表面, 而这有利于增强配体效应(ligand effects)和集团效应(ensemble effects), 也就优于了核壳结构, RDE 实验证明了这一点, Ag, Pd 和 Ag₉Pd 的起波电位(onset potential)分别为约 20 mV, 约 130 mV 和约 100 mV (vs. 1 mol·L⁻¹ Hg/HgO), 对此, 作者根据 XPS 谱图中结合能(binding energy, BE)位移认为, 少量 Pd 的引入能够增强 d 轨道的电荷密度并降低 sp 轨道的电荷密度, 根据 DFT, 这能增强对 ORR 中间产物的催化活性, 另外, 他们还推测出了这一反应过程, 即主要是 Pd 起到了最初活化断裂 O=O 键的作用, 而 Ag 加速了中间产物如 OH⁻ 的解吸(这点类似于 PdAu^[75]), 也就是说这种 4e 反应历程是: 在 Pd 上接连发生动力学速度较快的反应 b, 而在 Ag 上快速发生歧化反应 d.

有趣的是, 德克萨斯大学-奥斯汀分校的 Bard 等^[76]曾提出在二元合金上的一个简单的 ORR 反应机理: 一种金属负责把 O=O 键断裂, 断裂后的吸附氧迁移至另一金属上发生电还原反应. 但 Lima 等^[38]的实验表明, Co 的引入其实是增强了 Ag 对氧的吸附强度, 而并不是 Co 对断裂 O=O 键起作用, 更别说这里的 Co 其实主要是 Co 的氧化物. 而目前, 同是德克萨斯大学-奥斯汀分

校的 Slanac 等^[41]提出的机理已与 Bard 等^[76]大不相同, 这就说明, 在合金上的 ORR 过程很复杂, 我们目前只能初步认为这与 d 轨道有关, 实际上还可能牵涉到晶面常数和原子间距, 并且, 这只是二元合金, 而对于三元合金, Pt 基材料已经有较广泛的研究^[77~79], Ag 基材料则相对少见, 因此, 还原机理和 Ag 基三元合金可能成为今后银合金的研究趋势. 最近, Dathar 等^[80]通过 DFT 计算了有机体系锂空气电池中 6 种金属(Au, Ag, Pt, Pd, Ir 和 Ru)的 ORR 活性, 他们发现在有机体系中这些金属的催化活性与 d 轨道填充度之间依然符合火山关系, 且 Pt, Pd 的活性最高, 这就可能意味着在碱性溶液中表现良好的银合金催化剂也有希望应用于锂空气电池.

6 银-过渡金属氧化物

6.1 Ag-MnO_x

MnO_x 通常不能完全使 ORR 按直接 4e⁻ 反应途径进行, 通过掺杂(比如 Ni^[81])可以改善这一现象, 而通过以上论述, 将 Ag 和 MnO_x 复合也许能更好改善这一点, 且 MnO_x 价格更低, 能进一步降低银基催化剂的价格.

Hu 等^[82]对比了 Ag-MnO₂ 分别负载到单壁碳纳米管(single-walled carbon nanotube, SWNT)和乙炔黑(acetylene black, AB)的催化效果, 二者都有较好的稳定性(浸入碱液中 72 h 后 CV 不改变), 但 CV 图表明 Ag-MnO₂/SWNT 比 Ag-MnO₂/AB 有更大的还原峰电流, 且 RDE 表明有更高的电子转移数(3.8 vs. 3.4), 而用它们分别组装成的锌空气电池放电参数为: (a) Ag-MnO₂/SWNT, 工作电压 1.2 V, 放电容量 261 mAh/g; (b) Ag-MnO₂/AB, 工作电压 1.1 V, 放电容量 190 mAh/g. Tang 等^[83]将 AgMnO₄/C 在不同温度下热分解得到 Ag/Mn_yO_x/C, 其中, 在 400 °C 热分解得到的 Ag/Mn₃O₄/C 具有最佳的 ORR 催化活性(1600 r/min, 极限电流密度: 5.43 mA/cm², 半波电位: -0.111 V (vs. Hg/HgO), 或者 0.745 V (vs. RHE) [因为, 在这种条件下, 可逆氢电极(RHE)电势为 -0.767 V vs. SHE], 该结果与 Demarconnay 等^[42,54]的研究结果接近, 该半波电势数值意味着氢氧燃料电池可以有较高的电压输出, 转移电子数接近 4, 并且银合金在碱液中(0.1 mol·L⁻¹ NaOH)同样具有良好的长寿命和耐受甲醇的特性. Slanac 等^[84]也把目光投向了此类型银基催化剂, 他们先将 KMnO₄ 还原成 MnO_x (主要是 MnO₂, 厚约 1 nm)并负载到碳上, 再将 Ag⁺ 还原为 Ag NPs (2.9±0.7 nm)再负载至 MnO_x 表面上, 最终形成 Ag-MnO_x/C, 这样, Ag 和 MnO_x 之间就会产生集团效应和配体效应, 反映在 CV 图上就是 Ag/C, MnO_x/C 在阳极扫描时都没有氧化峰, 而 Ag-MnO_x/C 在约 0.05 V (vs. Hg/HgO 或约 0.915 V vs. RHE)表现出较大的氧化峰, 该峰可能是 OH⁻ 在 Ag-MnO_x 界面的吸附, 而在针对 Ar 气饱和且溶有 5 mmol·L⁻¹ HO₂⁻ 溶液的 CV 测试中, Ag-MnO_x/C 的还原峰电位比 MnO_x/C 正移了约

60 mV, RDE 实验则表明 Ag-MnO_x (56 wt%)/C 的起波电位甚至比 Pt (20 wt%)/C 还正 30 mV, 但在质量活性(125 < 136 mA/mg)和转移电子数上(3.5 < 4)都小于 Pt (20 wt%)/C, 他们由此三组电化学测试数据推测, 分子氧先被 MnO_x 还原为 HO₂⁻ (反应 b), HO₂⁻ 可在 Ag 表面游离或游离至 Ag-MnO_x 界面, 在集团效应和配体效应的双重影响下发生歧化或电还原反应.

6.2 其他 Ag-过渡金属氧化物

Wang 等^[85]基于 DFT 和投影子缀加平面波(projector-augmented wave, PAW), 利用第一性原理计算研究了固体氧化物燃料电池(solid oxide fuel cell, SOFC)体系中氧在 Ag/CeO₂ 上的还原机理, 在建立的模型 4Ag/CeO₂ (一个 CeO₂ 表面覆盖一层 4 个 Ag)中, 他们发现当 CeO₂ 有氧原子缺失而造成有氧空位(晶格缺陷)时, 氧空位周围的 Ce⁴⁺ 会被还原为 Ce³⁺, 而 Ce³⁺ 能强烈吸附氧并解离分子氧, 且 Ag 会倾向于向氧空位移动, 这反过来会促进吸附氧由 Ag 向 Ce³⁺ 迁移, 也就是说 ORR 在这个三相(Ag, CeO₂, O₂)界面上更易发生, 相反, 在没有氧空位的 4Ag/CeO₂ 体系中, 4 个 Ag 会在 CeO₂ 表面形成原子簇, 也就难以形成三相界面, 因此, 他们认为在 SOFC 中, 应尽量增加这种三相界面以促进 ORR. Boskovic 等^[86]用电沉积法在 Ti 电极上沉积 Ag 形成了 Ag/TiO₂ 复合催化层(TiO₂ 可能是在空气或水或电沉积过程中形成), Ag 平均粒径约 135 nm, 和单晶 Ag(100)比较, 其阴极超电势负移了约 250 mV, 催化性能介于纯 Ag 和纯 TiO₂ 之间. 同样是在 Ti 电极(Ti/TiO₂)上电沉积 Ag, Lee 和 Syu^[87]通过在溶液中添加 PVP(分子量: 10000)得到了直立的 Ag 纳米片, 并发现 Ag 纳米片的大小随 PVP 分子量的增加而增大, 通过 RDE(1600 r/min, 1 mol/L NaOH)和 Ag NPs (27.9 nm)比较, 其极限电流密度(4 mA/cm²)要大于 Ag NPs (2.3 mA/cm²), 转移电子数为 3.97. 对比 Boskovic 等^[86]工作中 Ag 粒径形貌, 直立的 Ag 纳米片显然起到了较大的增强效果.

过渡金属氧化物的加入在一定程度上改善了催化活性, 且合成过程不算复杂, 值得继续研究下去, 另一方面, 在碱性燃料电池中已有研究的钙钛矿型、尖晶石型和烧绿石型过渡金属氧化物催化剂也可考虑与 Ag 复合加以研究.

为了更清晰地对比各银基催化剂的 ORR 催化性能, 我们特将一些典型催化剂的电化学活性参数列在表 2 中, 表中的起波电位均换算成为 vs. RHE, 而对于稳态极限电流密度, 如无特别说明, 为 298 K, 1600 r/min 条件下的数据. 可以看出, 直立的 Ag 纳米片具有最好的 ORR 催化性能, 其次是 NB-Ag, 表明银的形貌对 ORR 催化性能有重大影响, 而 Ag-Pd 合金也都表现出了 4 电子转移途径或最正的起波电位. 因此, 寻找合适形貌且合成步骤简易的多晶银或 Ag-Pd 合金可作为未来银基合金的发展方向.

7 结束语

促使 ORR 按 4e 反应途径进行及提升 ORR 反应速率对提升空气电极性能有至关重要的作用,而这又主要依赖催化剂的性能,通过本文对银基催化剂研究的简要论述,我们认为,银基催化剂相对于 Pt 基催化剂都表现出了在碱性溶液中寿命长、耐受甲醇等特点,且转移电子数大都在 3 以上甚至达到 4,虽然起波电位(或半波电位)略负于 Pt,极限或峰电流密度也都略低于 Pt,但是, Pt 在碱性溶液中并不稳定,这主要是因为在这种环境下 Pt 的表面会生成一层氧化物,这层氧化物会阻碍氧分子的吸附(比如易吸附 OH_{ad} ,由于 Pt 表面的 OH_{ad} 不可逆,因而就会占用氧吸附位),且随着 pH 值的增大这种现象就愈加明显.对于 Ag 而言,就基本不存在这种问题,因

为 Ag 表面的 OH_{ad} 可逆,这就是我们说 Ag 比 Pt 更适合应用在以碱性溶液为电解液的电池体系中的重要原因之一,如果再考虑上价格和储量因素,银基催化剂的整体优势就更加明显.然而,目前银基催化剂的 ORR 机理还不是很清楚,这也是现在大多 ORR 催化剂面临的共同问题.

银基催化剂不仅可以用于 AFC, DMFC, MAB, 由于双电解质锂空气电池中水电解质目前多采用碱性水电解质,银基催化剂还有望用于双电解质锂空气电池等体系;而且浓的碱性水电解质也具有弱质子特性,与有机体系类似,因此,在碱性溶液中能成功应用的银基催化剂也有可能应用在采用有机体系空气电极的电池系统(如:有机电解质锂空气电池)中,这也使银基催化剂研究具有了更广泛的意义.

表 2 各主要银基催化剂的催化性能对比

Table 2 The ORR performance of the main Ag-based catalysts

Catalyst	Electrolyte	The number of electrons transferred	Onset potential (V vs. RHE)	Scan rate/ (mV·s ⁻¹)	Limiting diffusion current density/ (1600 r/min, mA·cm ⁻²)	Reference
Ag(100)	0.1 mol·L ⁻¹ KOH	4.0	0.84	—	4.9 (293 K)	[9]
Ag(111)	0.1 mol·L ⁻¹ KOH	4.0	0.85	—	4.9 (293 K)	[9]
Ag(110)	0.1 mol·L ⁻¹ KOH	4.0	0.90	—	4.9 (293 K)	[9]
Ag(111)	0.1 mol·L ⁻¹ HClO ₄	2 (low overpotentials) 4 (higher overpotentials)	0.45	—	5.6	[10]
Ag-Co/C (1 : 3)	1 mol·L ⁻¹ KOH	3.0	0.87	—	2.9	[38]
Ag ₉ Pd	0.1 mol·L ⁻¹ KOH	4.0	0.89	5	5.6	[41]
Ag-W ₂ C/C	1 mol·L ⁻¹ KOH	3.9	0.95	5	4.1 (1500 r/min)	[61]
Pd@Ag/C	0.1 mol·L ⁻¹ NaOH	—	0.94	10	5.0	[62]
Ag NPs@POM-CNTs	0.1 mol·L ⁻¹ NaOH	4.0	0.85	10	3.6	[63]
NB-Ag	0.1 mol·L ⁻¹ NaOH	3.8	0.96	—	7	[64]
Ag-Mo-22	1 mol·L ⁻¹ KOH	3.3	0.90	10	1.8	[65]
Ag ₁₈ Pd ₁	1 mol·L ⁻¹ NaOH	3.5	1.03	10	1.1	[74]
Ag-MnO ₂ /SWNT	1 mol·L ⁻¹ KOH	3.8	0.82	5	1.8	[82]
Ag/Mn ₃ O ₄ /C	0.1 mol·L ⁻¹ NaOH	4.0	0.87	10	5.4	[83]
Ag-MnO _x /C	0.1 mol·L ⁻¹ KOH	3.5	0.95	5	4.9	[84]
nanosheet array Ag	1 mol·L ⁻¹ NaOH	4.0	0.99	—	4.0	[87]

作者简介

张栋, 北京理工大学 2011 级硕士研究生. 从事锂空气电池相关方面研究.

张存中, 副教授, 硕士研究生导师. 从事电化学及化学电源材料方面研究. 2007 年 11 月至 2008 年 11 月, 赴美国德州大学奥斯汀分校 Allen J Bard 实验室学习扫描电化学显微镜 (SECM) 的原理与技术, 并用 SECM 对氧气的电化学还原 (ORR) 机理进行研究. 作为国家 973 计划项目“绿色二次化学电源相关基础研究”的技术骨干, 参加了多电子体系电化学行为以及锂空电池的研究.

References

- [1] Gasteiger, H. A.; Baker, D. R.; Carter, R. N. *Hydrogen Fuel Cells: Fundamentals and Applications*, Wiley-CPH, Chichester, **2010**, p. 35.
- [2] *Platinum 2011 Interim Review*, http://www.platinum.matthey.com/media/816528/pt_03_to_12.pdf, accessed 22April, 2013.
- [3] Yang, H.; Alonso-Vante, N.; Léger, J.-M.; Lamy, C. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 1938.
- [4] Mukerjee, S.; Srinivasan, S. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *357*, 201.
- [5] Xu, Y.; Ruban, A. V.; Mavrikakis, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4717.
- [6] Raghuvver, V.; Manthiram, A.; Bard, A. J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 22909.
- [7] Li, W.; Fan, F.-R. F.; Bard, A. J. *J. Solid State Electrochem.* **2012**, *16*, 2563.
- [8] Šepa, D.; Vojnović, M.; Damjanovic, A. *Electrochim. Acta* **1970**, *15*, 1355.
- [9] Blizanac, B. B.; Ross, P. N.; Marković, N. M. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 4735.
- [10] Blizanac, B. B.; Ross, P. N.; Marković, N. M. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 2264.
- [11] Singh, P.; Buttry, D. A. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 10656.
- [12] Lu, Y. Z.; Chen, W. *J. Power Sources* **2012**, *197*, 107.
- [13] Kinoshita, K. *Electrochemical Oxygen Technology*, John Wiley & Sons Inc., New York, **1992**, p. 37.
- [14] Mao, L. Q.; Sotomura, T.; Nakatsu, K.; Koshiba, N.; Zhang, D.; Ohsaka, T. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A504.
- [15] Xiao, W.; Wang, D. L.; Lou, X. W. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 1694.
- [16] Miura, N.; Horiuchi, H.; Shimizu, Y.; Yamazo, N. *Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *4*, 617.
- [17] Singh, R. N.; Lal, B.; Malviya, M. *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 4605.
- [18] Tseung, A. C. C.; Bevan, H. L. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1973**, *45*, 429.
- [19] Tseung, A. C. C.; Bevan, H. L. *J. Power Sources* **1990**, *29*, 413.
- [20] Yeager, E. *Mechanisms of Electrochemical Reactions on Non-Metallic Surfaces*, Defense Technical Information Center, Cleveland, **1976**, p. 10.
- [21] Wiggins-Camacho, J. D.; Stevenson, K. J. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 20002.
- [22] Bidault, F.; Brett, D. J. L.; Middleton, P. H.; Brandon, N. P. *J. Power Sources* **2009**, *187*, 39.
- [23] Neburchilov, V.; Wang, H. J.; Martin, J. J.; Qu, W. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 1271.
- [24] Hurlen, T.; Sandler, Y. L.; Pantier, E. A. *Electrochim. Acta* **1996**, *11*, 1463.
- [25] Adanuvor, P. K.; White, R. E. *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 2509.
- [26] Morcos, I. *J. Electrochem. Soc.* **1975**, *122*, 1008.
- [27] Brandt, E. S. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1983**, *150*, 97.
- [28] Chatenet, M.; Genies-Bultel, L.; Aurousseau, M.; Durand, R.; Andolfatto, F. *J. Appl. Electrochem.* **2002**, *32*, 1131.
- [29] Okajima, K.; Nabekura, K.; Kondoh, T.; Sudoh, M. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, D117.
- [30] Zhang, C. Z.; Fan, F.-R. F.; Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 177.
- [31] Jin, W.; Du, H.; Zheng, S. L.; Xu, H. B.; Zhang, Y. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 6542.
- [32] Becerra, J. G.; Salvarezza, R. C.; Arvia, A. J. *Electrochim. Acta* **1988**, *33*, 1431.
- [33] Droog, J. M. M.; Alderliesten, P. T.; Bootsma, G. A. *J. Electroanal. Chem.* **1979**, *99*, 173.
- [34] Chen, S. L.; Wu, B. L.; Cha, C. S. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *416*, 53.
- [35] Burstein, G. T.; Newman, R. C. *Electrochim. Acta* **1980**, *25*, 1009.
- [36] Zerbino, J.; Teijelo, M. L.; Vilche, J. R.; Arvia, A. J. *Electrochim. Acta* **1985**, *30*, 1521.
- [37] Ambrose, J.; Barradas, R. G. *Electrochim. Acta* **1974**, *19*, 781.
- [38] Lima, F. H. B.; Castro, J. F. R. d.; Ticianelli, E. A. *J. Power Sources* **2006**, *161*, 806.
- [39] Guo, J. S.; Hsu, A.; Chu, D.; Chen, R. R. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 4324.
- [40] Maheswari, S.; Sridhar, P.; Pitchumani, S. *Electrocatal.* **2012**, *3*, 13.
- [41] Slanac, D. A.; Hardin, W. G.; Johnston, K. P.; Stevenson, K. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9812.
- [42] Demarconnay, L.; Coutanceau, C.; Léger, J.-M. *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 4513.
- [43] Marković, N. M.; Ross, P. N. *Surf. Sci. Rep.* **2002**, *45*, 117.
- [44] Adzic, R. R. *Electrocatalysis*, Wiley-VCH, New York, **1998**, p. 197.
- [45] Fan, K. N.; Bao, X. H.; Deng, J. F. *Acta Chim. Sinica* **1990**, *48*, 330.
- (范康年, 包信和, 邓景发, 化学学报, **1990**, *48*, 330.)
- [46] Sedona, F.; Marino, M. D.; Forrer, D.; Vittadini, A.; Casarin, M.; Cossaro, A.; Floreano, L.; Verdini, A.; Sambri, M. *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 970.
- [47] Casarin, M.; Marino, M. D.; Forrer, D.; Sambri, M.; Sedona, F.; Tondello, E.; Vittadini, A.; Barone, V.; Pavone, M. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 2144.
- [48] Zhao, W. A.; Gonzaga, F.; Li, Y. F.; Brook, M. A. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1766.
- [49] Lu, Y. Z.; Wang, Y. C.; Chen, W. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 3033.
- [50] Wagner, N.; Schulze, M.; Gülzow, E. *J. Power Sources* **2004**, *127*, 264.
- [51] Spendelowa, J. S.; Wieckowski, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2654.
- [52] Lima, F. H. B.; Zhang, J.; Shao, M. H.; Sasaki, K.; Vukmirovic, M. B.; Ticianelli, E. A.; Adzic, R. R. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 404.
- [53] Lima, F. H. B.; Sanches, C. D.; Ticianelli, E. A. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A1466.
- [54] Coutanceau, C.; Demarconnay, L.; Lamy, C.; Leger, J.-M. *J. Power Sources* **2006**, *156*, 14.
- [55] Varcoe, J. R.; Slade, R. C. T.; Wright, G. L.; Chen, Y. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 21041.
- [56] Park, J. S.; Park, S. H.; Yim, S. D.; Yoon, Y. G.; Lee, W. Y.; Kim, C. S. *J. Power Sources* **2008**, *178*, 620.
- [57] Han, J.-J.; Li, N.; Zhang, T.-Y. *J. Power Sources* **2009**, *193*, 885.
- [58] Garcia, A. C.; Gasparotto, L. H. S.; Gomes, J. F.; Tremiliosi-Filho, G. *Electrocatal.* **2012**, *3*, 147.
- [59] Tammeveski, L.; Erikson, H.; Sarapuu, A.; Kozlova, J.; Ritslaid, P.; Sammelselg, V.; Tammeveski, K. *Electrochem. Commun.* **2012**, *20*, 15.
- [60] *Current Primary and Scrap Metal Price*, <http://www.metalprices.com>, accessed 22April, 2013.
- [61] Meng, H.; Shen, P. K. *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 588.
- [62] Jiang, L. H.; Hsu, A.; Chu, D.; Chen, R. R. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 4506.
- [63] Liu, R. J.; Li, S. W.; Yu, X. L.; Zhang, G. J.; Mac, Y.; Yao, J. N. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 14917.
- [64] Wang, N.; Cao, X.; Chen, Q. J.; Lin, G. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 6049.
- [65] Wang, Y.; Liu, Y.; Lu, X. J.; Li, Z. P.; Zhang, H. N.; Cui, X. J.; Zhang, Y.; Shi, F.; Deng, Y. Q. *Electrochem. Commun.* **2012**, *20*, 171.
- [66] Yi, Q. F.; Song, L. H. *Electroanalysis* **2012**, *24*, 1655.
- [67] Zhang, J. L.; Vukmirovic, M. B.; Xu, Y.; Mavrikakis, M.; Adzic, R. R. *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2170.
- [68] Beer, S. Z.; Sandier, Y. L. *J. Electrochem. Soc.* **1965**, *112*, 1133.
- [69] Raj, I. A.; Vasu, K. I. *J. Appl. Electrochem.* **1993**, *23*, 728.
- [70] Lee, H. K.; Shim, J. P.; Shim, M. J.; Kim, S. W.; Lee, J. S. *Mater. Chem. Phys.* **1996**, *45*, 238.
- [71] Kostowskyj, M. A.; Kirk, D. W.; Thorpe, S. J. *Int. J. Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 5666.
- [72] Nørskov, J. K.; Rossmeisl, J.; Logadottir, A.; Lindqvist, L. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17886.
- [73] Shin, K.; Kim, D. H.; Yeo, S. C.; Lee, H. M. *Catal. Today* **2012**, *185*, 94.
- [74] Lee, C.-L.; Chiou, H.-P.; Syu, C.-M.; Liu, C.-R.; Yang, C.-C.; Syu, C.-C. *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 12706.
- [75] Dhoubi, A.; Guesmi, H. *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *521*, 98.
- [76] Fernández, J. L.; Walsh, D. A.; Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 357.
- [77] Seo, A.; Lee, J.; Han, K.; Kim, H. *Electrochim. Acta* **2006**, *52*, 1603.
- [78] Shukla, A. K.; Neergat, M.; Bera, P.; Jayaram, V.; Hegde, M. S. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *504*, 111.
- [79] Wanjala, B. N.; Fang, B.; Loukrakpam, R.; Chen, Y.; Engelhard, M.; Luo, J.; Yin, J.; Yang, L.; Shan, S.; Zhong, C.-J. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 795.
- [80] Dathar, G. K. P.; Shelton, W. A.; Xu, Y. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 891.
- [81] Roche, I.; Chainet, E.; Chatenet, M.; Vondrak, J. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 1434.
- [82] Hu, F. P.; Zhang, X. G.; Xiao, F.; Zhang, J. L. *Carbon* **2005**, *43*, 2931.
- [83] Tang, Q. W.; Jiang, L. H.; Qi, J.; Jiang, Q.; Wang, S. L.; Sun, G. Q. *Appl. Catal. B: Environ.* **2011**, *104*, 337.
- [84] Slanac, D. A.; Lie, A.; Paulson, J. A.; Stevenson, K. J.; Johnston, K. P. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 11032.
- [85] Wang, J.-H.; Liu, M. L.; Lin, M. C. *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 939.
- [86] Boskovic, I.; Mentus, S. V.; Pjesic, M. *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 2793.
- [87] Lee, C. L.; Syu, C. C. *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 15068.

(Cheng, B.; Fan, Y.)